

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-026695

(43)Date of publication of application : 30.01.2001

(51)Int.Cl.

C08L 53/00
C08F 8/36
C08F297/06
C08J 3/03
C08J 3/075
C08L 23/02
C08L 53/02
C09D123/02
C09D153/02
C09K 3/16

(21)Application number : 11-199568

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 13.07.1999

(72)Inventor : ONOE KOICHI
BESSHO KEIICHI
SAITO SHIGERU
ISHIKAWA KATSUHIRO

(54) HYDROPHILIC POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide hydrophilic polymer compositions which excel in adhesion to a base material such as polymers and metals, and also excel in any of antistatic properties, heat resistance, hydrophilicity, and water resistance and can be used as the antistatic agent of the coating type for PET films and the like and, in addition, are applicable to various other uses.

SOLUTION: Hydrophilic polymer compositions comprise, as the major components, (A) a block copolymer having a block chain having a hydrophilic group and a block chain having a hydrophobic group with a ratio of the number of the hydrophilic group-introduced constituting unit to that of the constituting monomer unit of the block chain having a hydrophilic group of not less than 50% and (B) a (co)polymer mainly having an olefinic monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-26695

(P2001-26695A)

(43) 公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 53/00		C 0 8 L 53/00	4 F 0 7 0
C 0 8 F 8/36		C 0 8 F 8/36	4 J 0 0 2
297/06		297/06	4 J 0 2 6
C 0 8 J 3/03	C E Q	C 0 8 L 23/02	4 J 0 3 8
3/075	C E Q	53/02	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-199568

(22) 出願日 平成11年7月13日 (1999.7.13)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 尾上 浩一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 別所 啓一

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 斉藤 繁

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性ポリマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリマー、金属板などの基材に対する密着性が優れ、かつ、帯電防止性・耐熱性・親水性・耐水性のいずれにも優れ、PETフィルムなどへの塗布型の帯電防止剤として使用できる上、その他様々な用途に応用可能である親水性ポリマー組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 親水基を有するブロック鎖および疎水基を有するブロック鎖を有するブロック共重合体であって、親水基を有するブロック鎖の構成モノマー単位数に対する親水基が導入された構成モノマー単位数の割合が50%以上であるブロック共重合体、ならびに

(B) オレフィン系単量体を主体とする(共)重合体を主成分とする親水性ポリマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 親水基を有するブロック鎖および疎水基を有するブロック鎖を有するブロック共重合体であって、親水基を有するブロック鎖の構成モノマー単位数に対する親水基が導入された構成モノマー単位数の割合が50%以上であるブロック共重合体、ならびに

(B) オレフィン系単量体を主体とする(共)重合体を主成分とする親水性ポリマー組成物。

【請求項2】 水性媒体中に、請求項1記載の(A)成分が乳化分散もしくは溶解しており、(B)成分が乳化分散していることを特徴とする請求項1記載の親水性ポリマー組成物。

【請求項3】 請求項1記載の(A)成分の親水基がスルホン酸(塩)、カルボン酸(塩)の内の少なくとも1種である請求項1に記載の親水性ポリマー組成物。

【請求項4】 請求項1記載の(A)成分の親水基がスルホン酸(塩)である請求項1に記載の親水性ポリマー組成物。

【請求項5】 請求項1記載の(A)成分がジエンモノマーおよび芳香族モノマーからなるブロック共重合体、あるいはその水添物であって、どちらか一方のモノマーユニットをスルホン化した重合体である請求項1記載の親水性ポリマー組成物。

【請求項6】 請求項1記載の親水性ポリマー組成物からなるコーティング材。

【請求項7】 請求項1記載の親水性ポリマー組成物からなる帯電防止剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、親水基を有するブロック共重合体を含む親水性ポリマー組成物に関するもので、さらに詳細には、バインダー、コーティング材、帯電防止剤として有効な親水性ポリマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基などの、極性基を有する重合体(ポリマー)が知られており、界面活性剤、乳化剤、分散剤などといった様々な用途に使用されている。一方、近年、このような極性基の分散性、親水性、イオン捕捉性、イオン導電性、基材への密着性といった特徴を活かして、バインダー樹脂、コーティング材、帯電防止剤、表面処理剤、電池材料などへの応用が検討されている。特に、スルホン酸基含有ポリマーは、スルホン酸基の有する強いイオン性のため、上記特徴が発現しやすく、その応用性が注目されている。

【0003】しかしながら、スルホン酸基等の極性基含有ポリマーは、その極性基が持つ親水性(水溶性)という性質上、極性基の含量がある程度以上高い場合には水に対する耐性が悪く、例えばコーティング材料として使

用した場合に、水の存在下で激しく膨張したり、基材表面からの剥離が生じやすくなり、耐久性が低下するといったような問題がある。このため極性基の含量がある程度までに制限され、親水性、イオン捕捉性、イオン導電性、分散性といった特徴を十分発揮するに至らなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、十分な耐水性を保持したまま極性基含有率をアップし、親水性、イオン捕捉性、イオン導電性、分散性等の機能を向上させる親水性ポリマー組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)親水基を有するブロック鎖および疎水基を有するブロック鎖を有するブロック共重合体であって、親水基を有するブロック鎖の構成モノマー単位数に対する親水基が導入された構成モノマー単位数の割合が50%以上であるブロック共重合体、ならびに(B)オレフィン系単量体を主体とする(共)重合体を主成分とする親水性ポリマー組成物を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)成分は、親水基を有するブロック鎖および疎水基を有するブロック鎖を有するブロック共重合体である。かかる疎水基を有するブロック鎖としては、炭化水素系の単量体を主成分とする重合体もしくは共重合体のユニットである。その炭化水素系の単量体を主成分とする重合体もしくは共重合体のユニットとしては、ジエン系単量体を主体とする(共)重合体、芳香族ビニル化合物やオレフィンなどのオレフィン系単量体を主体とする(共)重合体あるいはこれらを水素添加した(共)重合体のユニットである。また、親水基を有するブロック鎖としては、上記の疎水性ポリマーユニットに親水基を含有させたものが挙げられる。かかる親水基としては、スルホン酸基、カルボン酸基(カルボキシル酸基)、リン酸基、アミン基、アミド基、水酸基等が挙げられる。これらの中では、スルホン酸基およびカルボン酸基(カルボキシル基)が好ましく、さらに好ましいのはスルホン酸基である。例えば、ジエン系単量体を主体とする(共)重合体、芳香族ビニル化合物やオレフィンなどのオレフィン系単量体を主体とする(共)重合体あるいはこれらを水素添加した(共)重合体のユニットなどの炭化水素系単量体を主成分とする(共)重合体のユニットに、スルホン酸基などの親水基を含有させたものが挙げられる。炭化水素系単量体を主成分とする(共)重合体のユニットにスルホン酸基を含有させる方法としては、これら

(共)重合体のユニットをスルホン化するなど親水基を付加させる方法、スルホン酸基などの親水基を含有する単量体を共重合する方法などが挙げられる。好ましいのはジエン系単量体を主体とする(共)重合体ユニット

と、芳香族ビニル化合物やオレフィンなどのオレフィン系単量体を主体とする(共)重合体ユニットを含有するブロック共重合体(以下ベースポリマーという)あるいはこれらを水素添加したブロック共重合体に親水基を付加する方法である。

【0007】上記ジエン系単量体を主体とする(共)重合体のユニットに使用されるジエン系単量体としては、炭素数4~12のジエン系化合物が好ましく、さらに好ましくは炭素数4~8、特に好ましくは炭素数4~6のジエン系化合物である。これらジエン系化合物の具体例としては、例えば、1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、1,2-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ペンタジエン、イソプレン、1,2-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,2-ヘプタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,3-ヘプタジエン、2,5-ヘプタジエン、3,4-ヘプタジエン、3,5-ヘプタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのほか、分岐した炭素数4~7の各種脂肪族あるいは脂環族ジエン類が挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を併用して用いることができる。これらのうち特に好ましいのは、1,3-ブタジエン、イソプレンである。

【0008】また、オレフィン系単量体を主体とする(共)重合体ユニットは、芳香族ビニル化合物やオレフィンなどのオレフィン系単量体を主体とする(共)重合体ユニットである。芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、ビニルナフタレンなどが挙げられる。また、オレフィンとしては、エチレン、プロピレンなどが挙げられる。これらモノマーは1種単独で用いても、2種以上併用して用いてもよい。これらのうちで好ましいのは、芳香族ビニル化合物であり、特に好ましくはスチレンである。

【0009】また、前記ジエン系単量体を主体とする(共)重合体、芳香族ビニル化合物やオレフィンなどのオレフィン系単量体を主体とする(共)重合体あるいはこれらを水素添加した(共)重合体のユニットには、前記単量体以外に、他の単量体を併用することもできる。他の単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノあるいはジカルボン酸またはジカルボン酸の無水物、(メタ)アクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニ

ルメチルエチルケトン、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの不飽和化合物が挙げられる。これら他の単量体は、1種単独でまたは2種以上併用して用いることができる。

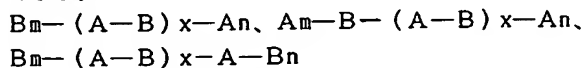
【0010】また、ジエン系単量体を主体とする(共)重合体ユニットには、他の単量体として前記芳香族ビニル化合物やオレフィンを劣位量共重合してもよい。芳香族ビニル化合物を主体とする(共)重合体ユニットには、前記ジエン系単量体やオレフィンを劣位量共重合してもよい。また、オレフィンを主体とする(共)重合体ユニットには、他の単量体として前記ジエン系単量体や芳香族ビニル化合物を劣位量共重合してもよい。これら他の単量体を併用する場合には、その単量体の使用量は、各(共)重合体ユニット中、通常60%以下であり、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下、特に好ましくは20重量%以下である。

【0011】スルホン酸基を有する単量体としては、前記ジエン系単量体またはオレフィン系単量体にスルホン酸基が付加したものが挙げられる。これらの具体例としては、スルホン酸基含有ブタジエン、スルホン酸基含有イソプレン、スルホン酸基含有スチレン、スルホン酸基含有エチレン、スルホン酸基含有プロピレンなどが挙げられる。これらのうち好ましいのは、スルホン酸基含有イソプレン、スルホン酸基含有スチレンである。また、スルホン化以外の親水基を付加させる方法としては、公知のカルボキシル化、リン酸エステル化、アミン化、アミド化、ヒドロキシル化等の方法が使用できる。

【0012】ベースポリマーの製造、すなわちジエン系単量体を主体とする(共)重合体ユニットと、芳香族ビニル化合物やオレフィンなどのオレフィン系単量体を主体とする(共)重合体ユニットを含有するブロック共重合体は、それぞれの単量体を、開始剤を用い、必要に応じて溶剤を用いて(共)重合することにより製造することができる。かかる開始剤としては、過酸化水素、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤、あるいは n -ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、金属ナトリウムなどのアニオン重合開始剤が挙げられる。また、重合温度は、通常、-100~150℃、好ましくは0~130℃である。重合方式としては、ブロック共重合体を得るという意味から、特に、アニオン重合が好ましく用いられる。

【0013】また、上記ブロック共重合体について、ジエン系単量体に基づく残存二重結合の一部あるいは全部を水素添加(水添)して使用することもできる。この場合、公知の水添触媒が使用可能で、例えば、特開平5-222115号公報に記載されているような触媒、方法が挙げられる。ベースポリマーである上記ブロック共重合体を水添後、後述する方法で親水基を導入することもできるが、該共重合体に親水基導入したのち、水添してもよい。

【0014】本発明に使用されるベースポリマーは、好ましくはジエン系単量体を含有するポリマーユニットAとオレフィン系単量体を含有するポリマーユニットBを含有するブロック共重合体である。そのブロック共重合体の好ましい構造としては、AB型あるいはA(BA)_n型あるいはB(AB)_n型あるいは(AB)_n型(ただし、nは好ましくは1~5、より好ましくは1~3さらに好ましくは1~2、特に好ましくは1)である。また、次のような構造のジエン系ブロック共重合体も使用できる。



(ここで、mおよびnは2~5、好ましくは2~3、さらに好ましくは2であり、xは0~3、好ましくは0~2、さらに好ましくは1である。)

【0015】これらのうちで好ましいのは、AB型、ABA型、およびBAB型のブロック共重合体である。具体的に好ましいベースポリマーとしては、例えば、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体、イソプレン-スチレン-イソプレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレン-ブタジエン三元ブロック共重合体およびこれらブロック共重合体の水素添加物が挙げられる。また、ジエンモノマーユニットのブロック鎖中に、前記芳香族モノマーあるいは他のモノマーが一部共重合されていても良く、また、芳香族モノマーユニットのブロック鎖中に前記ジエンモノマーあるいは他のモノマーが一部共重合されていても良い。

【0016】これらベースポリマーあるいはその水添物のポリスチレン換算の重量平均分子量(以下「Mw」という)は、好ましくは4,000~1,000,000、さらに好ましくは7,000~500,000、特に好ましくは10,000~200,000である。Mwが4,000未満であると、親水基を導入した場合の耐水性等が十分でなく、一方、1,000,000を超えると、ゲル化する等の問題が生じる場合がある。

【0017】ブロック共重合体において、ジエン系単量体を含有するポリマーユニットAとオレフィン系単量体を含有するポリマーユニットBの割合A/Bは、水素添加していないブロック共重合体の場合は、好ましくは5~80/95~20であり、さらに好ましくは10~70/90~30、特に好ましくは20~50/80~50である。また、水素添加したブロック共重合体の場合は、好ましくは20~95/80~5であり、さらに好ましくは30~90/70~10、特に好ましくは50~80/50~20である。

【0018】各ポリマーユニットAおよびBの重合度は、水素添加していないブロック共重合体の場合は、好ま

しくはAが10以上、Bが20以上であり、さらに好ましくはAが50以上、Bが100以上であり、特に好ましくはAが100以上、Bが200以上である。また、水素添加したブロック共重合体の場合は、好ましくはAが20以上、Bが10以上であり、さらに好ましくはAが100以上、Bが50以上であり、特に好ましくはAが200以上、Bが100以上である。

【0019】本発明の親水基を有するブロック共重合体は、上記ブロック共重合体からなるベースポリマーに親水基を付加などの方法により導入することにより製造することができる。かかる方法は、公知の方法が使用できる。スルホン基を導入する場合、例えば日本科学会編集、新実験講座(14巻III、1773頁)あるいは、特開平2-227403号公報などに記載された方法でスルホン化することにより製造することができる。

【0020】すなわち、ブロック共重合体をスルホン化することにより本発明の親水基含有ブロック共重合体を製造する場合、上記ベースポリマーを、該ポリマー中のジエン系単量体に基づく二重結合部分あるいは芳香族部分のどちらか一方を、スルホン化剤を用いて、優先的にスルホン化することにより製造することができる。なお、(1)水素添加していないベースポリマーあるいはジエンユニットが部分的に水素添加されたベースポリマーを使用する場合には、ジエンユニットを優先的にスルホン化することが好ましく、一方、(2)ジエンユニットが水素添加されたベースポリマーでは、芳香族ユニットを優先的にスルホン化することが好ましい。(1)のように、ジエンユニットを優先的にスルホン化する場合には、スルホン化剤としては、無水硫酸と電子供与性化合物との錯体あるいは亜硫酸水素塩(Na塩、K塩、Li塩など)などを使用することが好ましい。また、(2)のように、芳香族ユニットを優先的にスルホン化するためには、スルホン化剤として、前記錯体の他、無水硫酸、クロルスルホン酸、発煙硫酸どを使用することが好ましい。

【0021】ここで、電子供与性化合物としては、N,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類；ピリジン、ピペラジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類；ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドなどのスルフィド類；アセトニトリル、エチルニトリル、プロピルニトリルなどのニトリル化合物などが挙げられ、このうちでもN,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサンが好ましい。

【0022】水素添加していないベースポリマーあるいは部分的に水素添加されたベースポリマーを使用する場合には、スルホン化剤の量は、ベースポリマー中のジエンユニット1モルに対して、0.5モル以上1.2モル以下、好ましくは、0.8モル以上1.1モル以下であ

り、0.5モル未満では十分な親水性が得られない場合があり、また1.2を超えると、未反応スルホン化剤が不純物として残るので好ましくない。また、水素添加したベースポリマーを使用する場合には、通常、スルホン化剤の量は、ベースポリマー中の芳香族ユニット1モルに対して、0.5モル以上1.2モル以下、好ましくは、0.8モル以上1.1モル以下であり、0.5モル未満では十分な親水性が得られない場合があり、また1.2を超えると、未反応スルホン化剤が不純物として残る。

【0023】このスルホン化の際には、無水硫酸、硫酸などのスルホン化剤に不活性な溶媒を使用することもでき、この溶媒としては例えばクロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物；液体二酸化イオウ、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、水などが挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。このスルホン化の反応温度は、通常、 -70°C ～ 200°C 、好ましくは -30°C ～ 50°C であり、 -70°C 未満ではスルホン化反応が遅くなり経済的でなく、一方 200°C を超えると副反応を起こし、生成物が黒色化あるいは不溶化する場合がある。

【0024】本発明の親水性ポリマー組成物に使用されるジエン系ブロック共重合体のスルホン化物は、このスルホン化生成物に水または塩基性化合物を作用させたものが好ましい。この塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウム-*n*-ブトキシド、カリウム-*n*-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩；メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、アミルリチウム、プロピルナトリウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、プロピルマグネシウムアイオダイド、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機金属化合物；アンモニア水、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、アニリン、ピペラジンなどのアミン類；ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、亜鉛などの金属化合物を挙げることができる。これらの塩基性化合物は、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。これらの塩基性化合物の中では、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水が好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムが好ましい。

【0025】塩基性化合物の使用量は、使用したスルホン化剤1モルに対して、好ましくは1.5モル以下、さらに好ましくは1.2モル以下であり、2モルを超えると、未反応アルカリが多く、製品の純度が低下する。この反応の際には、上記塩基性化合物を水溶液の形で使用することもでき、あるいは塩基性化合物に不活性な有機溶媒に溶解して使用することもできる。この有機溶媒としては、上記各種の有機溶媒のほか、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類などが挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

【0026】塩基性化合物を水溶液または有機溶媒溶液として使用する場合には、塩基性化合物濃度は、通常、1～70重量%、好ましくは10～50重量%程度である。また、この反応温度は、通常、 -30°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 120°C 、さらに好ましくは $+50^{\circ}\text{C}$ ～ 100°C で行われ、また常圧、減圧あるいは加圧下のいずれでも実施することができる。さらに、反応時間は、通常、0.1～24時間、好ましくは0.5～5時間である。スルホン酸基以外の親水基を導入する場合は、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルボスフェート、アミノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどを共重合することによって製造することができる。

【0027】以上のような親水基を導入したブロック共重合体の極性基の含有量は、通常、親水基を含有したブロック中の構成モノマー単位の50モル%以上が好ましく、さらに好ましくは70モル%以上である。50モル%以上にするにより、十分な親水性が得られる。また、親水基を有するブロック鎖の構成モノマー単位(ユニット)数に対する親水化された構成モノマー単位(ユニット)数の割合が50%以上であるブロック共重合体が好ましく、さらに好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上である。

【0028】また、(A)成分中のスルホン酸(塩)基含量は、好ましくは0.5～5.5mmol/g、さらに好ましくは1.0～5.0mmol/g、特に好ましくは2.0～4.5mmol/gである。0.5mmol/g未満では、親水性などの機能が発現しにくく、また多すぎると耐水性が問題になる場合がある。

【0029】本発明の(A)成分は、水中に乳化分散させて乳化物(エマルジョン)(以下、この乳化工程を「再乳化」ともいう)として使用することも、非水系溶剤に溶解させて使用することも、また非水系溶剤に溶解させたものを水中に乳化分散させて乳化物(エマルジョン)としたものも使用することができる。

【0030】上記(A)成分を乳化物として使用する場合、上記乳化工程は、上記(A)成分ポリマーあるいは

該ポリマーの有機溶剤溶液を、水と攪拌・混合し、乳化させたのち、水を残したまま有機溶剤を除去することにより行うことができる。上記乳化工程の際に、予め

(A)成分を有機溶剤溶液とするために使用される有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤などが使用される。これら溶剤は、単独で使用しても、2種以上併用して使用してもなんら問題ない。この乳化工程は、一般的な方法が採用でき、上記(A)成分ポリマーの有機溶剤溶液中に攪拌しながら水を添加する方法、攪拌しながら(A)成分ポリマーの有機溶剤溶液を水中に添加する方法、水と(A)成分ポリマーの有機溶剤溶液を同時に添加して攪拌する方法などが可能であり、特に制限はない。

【0031】上記乳化工程の際に用いられる上記有機溶剤の使用量は、(A)成分ポリマー100重量部に対し、好ましくは20～5,000重量部、さらに好ましくは50～2,000重量部である。20重量部未満では、安定な乳化物が得られ難く、一方、5,000重量部を超えると、経済性がていかなる。また、乳化工程の際に用いられる水の使用量は、(A)成分ポリマー100重量部に対し、好ましくは50～10,000重量部、さらに好ましくは100～5,000重量部である。

【0032】なお、乳化工程に際しては、界面活性剤を併用することもできる。この界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテルなどの非イオン系界面活性剤、オレイン酸塩、ラウリン酸塩、ロジン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、オクチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ジオクチルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルビリジニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの界面活性剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。上記界面活性剤は、

(A)成分ポリマーの有機溶剤溶液中に溶解あるいは分散させて使用しても、水中に溶解あるいは分散させて使用してもかまわない。上記界面活性剤の使用量は、

(A)成分ポリマー100重量部に対し、通常、10重量部以下、好ましくは6重量部以下、さらに好ましくは0.001～5重量部である。

【0033】また、系内のpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ化合物、

塩酸、硫酸などの無機酸を添加することもできる。また、少量であれば、水以外の有機溶剤などを併用することもできる。さらに、消泡剤なども添加することができる。このようにして得られる(A)成分ポリマーが乳化された乳化物の粒径は、通常、10～1,000nmが好ましく、さらに好ましくは20～500nmである。また、得られる(A)成分ポリマーの乳化物の固形分濃度は、通常、5～50重量%、好ましくは10～40重量%であり、これは、使用条件、保存条件などにより、適宜選択することができる。

【0034】また、本発明の(A)成分ポリマーを非水系溶剤に溶解して使用することもできるが、その場合の非水系溶剤としては、例えばヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォネート等の極性溶媒、さらにはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が上げられる。これらは2種以上混合されて使用することもできる。また、得られる(A)成分ポリマーと非水系溶剤との混合割合は、ブレンド組成物の固形分濃度にして通常3～50重量%、好ましくは5～30重量%であり、これは使用条件、保存条件などにより、適宜選択することが出来る。

【0035】本発明に用いられる(B)成分であるオレフィン系単量体を主体とする(共)重合体としてはエチレン、プロピレンなどのオレフィンに、前記(A)成分で挙げたようなジエン系単量体、芳香族系単量体、その他のモノマー、あるいはスチレンスルホン酸(塩)、イソブレンスルホン酸(塩)などのスルホン酸(塩)基含有モノマーの少なくとも1種以上からなる(共)重合体、あるいはその水添物等が挙げられる。

【0036】この中で好ましいのは、エチレンと(メタ)アクリル酸などのカルボン酸基含有モノマーとの共重合体であり、特に好ましいのはエチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体である。

【0037】また、エチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体中の(メタ)アクリル酸の割合は、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは0.5～20重量%、特に好ましくは1～10重量%である。共重合体中の(メタ)アクリル酸の割合が50%を越えると耐水性が問題になる場合がある。

【0038】本発明の(B)成分は、乳化物として使用することも、非水系溶剤に溶解させて使用することもできる。また、(B)成分の乳化物を得る方法としては、(A)成分と同様な乳化工程で得る方法や乳化重合で得る方法などがあるが、いずれの方法でもよい。

【0039】また、本発明の(B)成分のポリスチレン

換算の重量平均分子量（以下「Mw」という）は、好ましくは5,000～1,000,000、さらに好ましくは10,000～500,000、特に好ましくは50,000～300,000である。Mwが5,000未満であると、密着性等が劣り、一方、1,000,000を超えると、乳化物の粘度が大きくなる。

【0040】また、(A)成分と(B)成分を共存する本発明の親水性ポリマー組成物の乳化物、または非水系溶剤への溶解物を得る方法としては、(A)成分の乳化物と(B)成分の乳化物の単純混合法により親水性ポリマー組成物の乳化物を得る。(A)成分の非水系溶剤への溶解物と(B)成分の非水系溶剤への溶解物の単純混合法により親水性ポリマー組成物の非水系溶剤への溶解物を得る。(A)成分と(B)成分の同時乳化方法により親水性ポリマー組成物の乳化物を得る。(A)成分と(B)成分を同時に非水系溶剤に溶解し親水性ポリマー組成物の非水系溶剤への溶解物を得る。(A)成分存在下での(B)成分の乳化重合法により親水性ポリマー組成物の乳化物を得る。上記②または④の非水系溶剤への溶解物を乳化することにより親水性ポリマー組成物の乳化物を得る。等が挙げられるがいずれの方法でもよい。このうち、③の方法としては(A)成分と(B)成分を混合した後に上記(A)成分の乳化物を得るのと同様な方法にて乳化物を得る方法が挙げられ、また⑤の方法としては(A)成分存在下、水、開始剤、モノマー、場合によっては乳化剤等を混合して乳化重合をおこない乳化物を得る方法が挙げられる。また、②の場合、(A)成分を溶解する非水系溶剤と(B)成分を溶解する非水系溶剤は同一の溶剤、もしくは容易に均一に混合可能な溶剤の組み合わせが望ましい。

【0041】本発明の親水性ポリマー組成物中の(A)成分と(B)成分のブレンド割合は好ましくは5～90/95～10、さらに好ましくは10～80/90～20、特に好ましくは20～50/80～50重量%である。5重量%未満では親水性、イオン捕捉能などの機能が発現しにくくなり、また90重量%より多いと水への耐性が低下する。

【0042】このような本発明の(A)成分、および(B)成分の構造は、赤外線吸収スペクトルによってスルホン基の吸収より確認でき、これらの組成比は、元素分析などにより知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトルにより、その構造を確認することができる。

【0043】本発明の親水性ポリマー組成物には必要に応じて界面活性剤や安定剤等の添加剤を混ぜて使用することができる。

【0044】本発明の親水性ポリマー組成物はラジカル発生剤、加硫剤および加硫促進剤から選ばれる1種以上の化合物からなる架橋剤と併用し、架橋して用いることができる。ラジカル発生剤としては、公知の有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ化合物などが挙げられ、例えば

1, 1-ジ-tert-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルミルペルオキシド、ジミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2-4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-アミドプロパンの塩酸塩などが挙げられる。

【0045】また、加硫剤および加硫促進剤としては、例えば「ゴム工業便覧、P219～P263」(社団法人「日本ゴム協会」昭和48年刊)に記されているものを使用できる。このうち、加硫剤としては、イオウ、塩化イオウ、セレンウム、テルリウムなどの無機加硫剤、p-ベンゾキノンジオキシム、p, p-ジベンゾイルキノンジオキシム、4, 4'-ジチオビスジモルフォリン、ポリ-p-ジニトロソベンゼン、テトラクロロベンゾキノン、アルキルフェノール-フォルムアルデヒド、アンモニウムベンゾエート、N, N'-m-フェニレンジマレイミドなどの有機加硫剤が挙げられる。

【0046】また、加硫促進剤としては、ヘキサメチレンテトラミンなどのアンモニア類、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン類、N, N'-ジメチルチオウレア、ジブチルチオウレアなどのチオウレア類、メルカプトベンゾチアゾールなどのチアゾール類、ジメチルジチオカーバメイトなどのジチオカルバミン酸塩、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィドなどのチウラム類などが挙げられる。

【0047】上記架橋剤の総使用量は、本発明の親水性ポリマー組成物に対して、通常、0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%である。0.1重量%以上使用することにより、架橋物の耐溶剤性および力学強度の面で好ましが、多く使用しすぎると種々の物性が低下する可能性がある。

【0048】本発明の親水性ポリマー組成物は有機質フィラーあるいは無機質フィラーなどを分散させて併用することもできる。有機質フィラーあるいは無機質フィラーとしては、剛性、引っ張り強さ、耐衝撃性、靱性、摺動性などの力学的性質を付与するもの、耐熱性、熱膨張性、熱線放射性などの熱的性質を付与するもの、導電性、絶縁性、圧電性、焦電性、誘電性、半導体性、磁性、電磁波吸収性、電磁波反射性などの電気、磁気的特性を付与するもの、光透過性、遮光性、光散乱性、光吸収性、フォトクロミック性、紫外線吸収性、赤外線吸収性、耐光性、抗菌性などの光学的性質を付与するもの、制振性、遮音性、吸湿性、吸ガス性、吸油性、放射線吸収性などを付与するものが使用できる。

【0049】この有機質フィラーあるいは無機質フィラーの具体例としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、木炭粉、炭素繊維、鉄、銀、銅、鉛、ニッケル、炭化ケイ素、酸化スズ、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、フェライト、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸、ジルコン酸鉛、ホウ酸亜鉛、炭酸亜鉛、マイカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレン（テフロン）粉、タルク、アスベスト、シリカビーズ、ガラス粉、ハイドロタルサイト、鉄フタロシアニン、シリカゲル、ゼオライト、セピオライト、ゾノトライト、活性白土、ポリマービーズなどが挙げられる。有機質・無機質フィラーの使用量は、親水性ポリマー組成物に対して、通常、500重量%以下である。

【0050】本発明の親水性ポリマー組成物は、帯電防止剤、コーティング材、やバインダー樹脂など種々用途に応用可能である。また、種々用途に応用する際、ポリマー物性等を改良するために、他のポリマー併用することもできる。他のポリマーとしては、例えばウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル、ポリスチレン、ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、SBR系ポリマーなどのジエン系ポリマーなど公知のものが挙げられる。これらの他のポリマーは、親水性ポリマー組成物を乳化物で使用する際は乳化された状態で併用することが好ましい。

【0051】本発明の親水性ポリマー組成物は、通常、単品あるいは、前記配合物として、基材にコーティングして使用される。コーティング方法には特に制限はなく、刷毛塗り、スプレー、ロールコーター、フローコーター、バーコーター、ディッピング処理などを使用することができる。塗布膜厚は、用途によって異なるが、乾燥膜厚で、通常、0.01~1,000ミクロン、好ましくは0.05~500ミクロンである。

【0052】本発明の親水性ポリマー組成物を乳化物で塗布する場合、塗布時にトルエン、キシレンなどの芳香族溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールなどのアルコール系溶剤を併用することも可能である。これら有機溶剤の併用により塗布性能などが改良される場合がある。

【0053】また、使用される基材には、特に制限はない。例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレ

ン、ポリプロピレン、ナイロンなどの高分子材料、アルミニウム、銅、ジュラルミンなどの非鉄金属、ステンレス、鉄などの鋼板、ガラス、木材、紙、石膏、アルミナ、無機質硬化体などが挙げられる。基材の形状に特に制限はなく、平面タイプでも多孔質材料などにも使用できる。

【0054】ここで多孔質材料としては、例えば不織布、織布、編布などが挙げられ、その素材は、天然繊維、人造繊維、合成繊維、あるいはこれらの混合物であってもよい。その成分としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などのオレフィン単独重合体のほか、これらオレフィンのランダムあるいはブロック共重合体、また木綿、羊毛、レーヨン、アセテート、ポリアミド、ポリエステル、アクリル繊維など公知のものが使用できる。また、ロックウール、セラミックウール、ガラス繊維なども使用できる。これらの多孔質材料に対するコーティング量は、多孔質材料の材質、孔径、および使用用途によって異なり一概に定義できないが、通常、0.5~30g/m²、である。0.5g/m²未満では、親水性、イオン捕捉性など目的とする性能が発現しにくく、一方、30g/m²を超えると、コーティングした不織布などの多孔質材料の機械的強度が低下する。

【0055】本発明の親水性ポリマー組成物は、特に基材表面の改質に効果があり、かつ耐熱性、耐光性に優れる。特に、疎水性表面にコーティングすることにより、親水性、吸湿性の発現あるいはその維持が可能となる。また、静電気などによる汚れ、埃などの付着防止が可能である。さらに、不織布などの多孔質材料にコーティングした場合には、例えば空気中あるいは水中に存在するアンモニア、アミンなどの弱塩基、またはイオン性物質の捕捉作用を示す。また、電池用セパレータの表面をコーティング処理することにより、電池用電解質との親和性が向上し、自己放電特性など電池特性の向上につながるという効果を有する。さらには、本発明のスルホン酸基含有ポリマーの乳化物は、種々基材に対して密着力が高く、コーティング膜が基材から剥離しにくく、安定した性能を長期間維持できるという優れた特徴もある。さらに、上記フィラーを高度に分散させることも特徴の一つであり、各々がもつフィラーの特性を充分発揮できるという特徴もある。

【0056】本発明の親水性ポリマー組成物は、種々用途に応用可能である。多孔質材料などに応用した場合には、例えば繊維用カチオン染色助剤、吸水性不織布、ウェットティッシュ用不織布、シール材用不織布、防汚材料、イオン交換繊維、電池用セパレータ親水化処理剤、アンモニア、イオン性物質などを除去するための空気清浄フィルター、水清浄フィルターなどのフィルター用途、白血球除去用フィルター、花粉症アレルギー除去材

料、水蒸気透過材料、抗菌材料、消臭繊維、消臭塗料、消臭性紙、防曇材、結露防止材料などの調湿材料、帯電防止材料、防食材料、酸素吸収剤、衛生用品、活性炭の表面改質などが挙げられる。また、フロアポリッシュ用、マスキング材、紙用サイズ材、紙力増強材、接着剤、ハロゲン化銀写真感光材料などの写真材料などへの応用も可能である。

【0057】また、本発明の親水性ポリマー組成物は、各種フィラーを組み合わせるにより、種々用途に適用可能である。例えば、一般塗料、回路基板用塗料、導電性材料、固体電解質のバインダーあるいは電極物質用バインダーなどの電池材料、電磁波シールド材料、帯電防止塗料、面状発熱体、電気化学的反応電極板、電気接点材料、摩擦材、抗菌材料、摺動材、研磨材料、磁気記録媒体、感熱記録材料、エレクトロクロミック材料、光拡散フィルム、通信ケーブル用遮水材、遮光フィルム、遮音シート、プラスチック磁石、X線増感スクリーン、印刷インキ、農薬粒剤、電子写真トナーなどが挙げられる。また、表面保護用のコーティング材として、例えばステンレス、アルミニウム、銅などの金属、コンクリート、スレートなどの無機物、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルなどの高分子材料、木材、紙などへの応用も可能である。

【0058】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。なお、実施例中、部および％は、特に断らない限り、重量基準である。また、実施例における各種の、評価、測定は、下記方法により実施した。

【0059】(1) スルホン酸基の総含量および親水基数の割合

合成したスルホン化合物を80℃で一晩真空乾燥した。乾燥物をトルエン/イソプロピルアルコール(95/5重量比)溶液に溶解した。溶解後、硫酸塩、水酸化物などの不溶物をフィルターで除去したのち、溶剤を除去してスルホン酸含量測定サンプルを得た。サンプル中のイオン含量を元素分析から求め、共重合体中のスルホン酸基の量を算出した。また、この値を用いて、親水基を有するブロック鎖の構成モノマー単位数に対する親水基数の割合を算出した。

【0060】(2) 再乳化物の粒径

大塚電子(株)製、LPA-3100 LASER PARTICLE ANALYZERを用いて、乳化物の平均粒径を測定した。

【0061】(3) 重量平均分子量(Mw)

ベースポリマーの重量平均分子量(Mw)を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、標準サンプルとしてポリスチレンを用いて測定した。

【0062】(4) 密着性測定

得られた親水性ポリマー組成物の乳化物、および溶液を100ミルのアプリケーションナーを使用して銅板、およびPETフィルムに塗布後、100℃で30分間かけて恒温槽で乾燥し、評価サンプルとした。銅板およびPETフィルムへの密着性を基盤目粘着テープ(セロハンテープ使用)剥離試験で評価した。表2に100個の基盤目のうち、剥離しないものの数を記した。

【0063】帯電防止性の評価

得られた親水性ポリマー組成物の乳化物、および溶液を固形分濃度10重量％に調整した。この溶液をNo. 6バーコーターを用いてポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗工し、105℃で3分間乾燥して評価用試料を得た。そして、横河・ヒューレットパッカード社の同心円型電極である16008A(商品名)に23℃、50%RHの雰囲気下で試料を設置し、100Vの電圧を印加し、同社の高抵抗計である4329A(商品名)で試料の表面固有抵抗率(Ω/\square)を測定した。

【0064】耐熱性の評価

上で得られた親水性ポリマー組成物を塗布したフィルム試料を140℃で24時間、恒温槽で保存後のフィルム試料の着色度合いを目視で観察し、着色のないものを◎、若干着色してるものを○、かなり着色してるものを×として評価した。

【0065】(7) 親水性の評価

得られた親水性ポリマー組成物の乳化物、および溶液を固形分濃度2重量％に調整した。この溶液中に10cm角の不織布(ポリプロピレン製)をディッピング処理した。その後、100℃で1時間、恒温槽で乾燥し評価サンプルとした。なお、コーティング量は、ディッピングによるコーティング前後の重量増加から算出したところいずれも5g/m²であった。コーティング処理した不織布上に蒸留水をたらし、不織布中に染み込む程度を定性的に観察した。浸み込みがかなり良いものを◎、比較的良いものを○、なかなか浸み込まないものを×として評価した。

【0066】(8) 耐水性の評価

前記、親水性ポリマー組成物でディッピング処理した不織布を常温で水中に一晩浸漬後のポリマーの脱落率を測定した。

【0067】(9) 吸液率測定

前記、親水性ポリマー組成物でディッピング処理した5cm角の不織布を30%KOH水溶液に10分間浸漬後の重量増加率を測定した。

吸液率(%) = (浸漬後不織布重量 - 浸漬前不織布重量) / 浸漬前不織布重量 × 100

【0068】参考例

(A) 成分の乳化物A～Cの調整

①ガラス製反応容器にジオキサン500gを入れ、これに規定量の無水硫酸(A; 21.4g、B; 39.0g、C; 49.2g)を内温を25℃に保ちながら添加

し、2時間攪拌して、無水硫酸-ジオキサン錯体を得た。

②別のガラス製反応容器に、表1に示すベースポリマー(100g)をジオキサン400gに溶解させた。この中に上記①で得られた錯体全量を、内温を25℃に保ちながら添加し、さらに2時間攪拌を続けた。攪拌後、規定量の水酸化ナトリウム(A; 11.8g、B; 21.6g、C; 27.3g)を200ccの水の溶解した溶液および、メタノール300gを添加し、80℃で還流下、1時間攪拌した。攪拌後、減圧下で溶剤を除去して、(A)成分ポリマーを得た。スルホン酸基の含量の測定結果を表1に示す。

③次に、上記で合成した(A)成分ポリマー50gをテトラヒドロフラン/イソプロピルアルコール(90/10重量比)450gに溶解した。フラスコに、水500g、アニオン/ノニオン系界面活性剤〔三洋化成(株)製、サンデットEN〕1gを入れ、さらに1時間攪拌した。その後、1000gの水を加え、全溶剤および水の一部を共沸により除去することにより、再乳化された乳化物(再乳化物)を得た。この乳化物の固形分濃度は、20%であった。これらの乳化物の粒径を表1に示す。

【0069】(A)成分の乳化物Dの調整

①ガラス製反応容器に規定量の1、2-ジクロルエタン

(400g)を入れ、これに無水硫酸21.4gを内温を25℃に保ちながら添加し、無水硫酸溶液を得た。

②表1に示すベースポリマーD(100g)の1、2-ジクロルエタン溶液(濃度=25%)中に上記①で得られた無水硫酸溶液を、内温を25℃に保ちながら添加し、さらに2時間攪拌を続けた。水酸化ナトリウム11.8gを100gの水に溶解した水溶液、およびメタノール(50g)を添加し、80℃で1時間攪拌した。攪拌後、減圧下で水および溶剤を留去してスルホン酸基含有ポリマーを得た。スルホン酸基の含量の測定結果を表1に示す。

③次に、上記で合成した(A)成分ポリマー50gをテトラヒドロフラン/イソプロピルアルコール(90/10重量比)450gに溶解した。フラスコに、水500g、アニオン/ノニオン系界面活性剤〔三洋化成(株)製、サンデットEN〕1gを入れ、さらに1時間攪拌した。その後、1000gの水を加え、全溶剤および水の一部を共沸により除去することにより、再乳化された乳化物(再乳化物)を得た。この乳化物の固形分濃度は、20%であった。これらの乳化物の粒径を表1に示す。

【0070】

【表1】

成分 (A)	ベースポリマー		スルホン化物	
	組成 (重量比)	Mw	スルホン酸基 含量 (mmol/g)	再乳化物 粒径 (nm)
A	スルホン-イソブレン アロキ共重合体 (80/20)	98000	2.3	100
B	スルホン-イソブレン アロキ共重合体 (50/50)	9900	4.2	50
C	スルホン-イソブレン アロキ共重合体 (20/80)	48000	5.3	30
D	スルホン-イソブレン アロキ共重合体の水添物 (30/70、水添率99%)	18000	2.3	110

【0071】(B)成分の乳化物E~Hの調整

ガラス製フラスコ内で、表2に示す(B)成分ポリマー50gをテトラヒドロフラン/イソプロピルアルコール(90/10重量比)450gに溶解した。フラスコに、水500g、アニオン/ノニオン系界面活性剤〔三洋化成(株)製、サンデットEN〕1gを入れ、さらに1時間攪拌した。その後、1000gの水を加え、全溶

剤および水の一部を共沸により除去することにより、再乳化された乳化物(再乳化物)を得た。この乳化物の固形分濃度は、20%であった。これらの乳化物の粒径を表2に示す。

【0072】

【表2】

成分 (B)	ベースポリマー		再乳化物粒径 (nm)
	組成 (重量比)	Mw	
E	エチレン-メタクリル酸 ランダ'共重合体 (95/5)	110000	100
F	エチレン-アクリル酸 ランダ'共重合体 (90/10)	50000	60
G	ブチレン-メタクリル酸 ランダ'共重合体 (70/30)	150000	120
H	エチレン-スルホン酸 Na ランダ'共重合体 (10/90)	80000	80

【0073】実施例-1

スルホン酸基含有ブロックポリマーの乳化物Aとオレフィン系共重合体の乳化物Eを20重量%対80重量%の割合でブレンドして親水性ポリマー組成物を得た。評価結果を表4に示す。

【0074】実施例-2

スルホン酸基含有ブロックポリマーの乳化物Bとオレフィン系共重合体の乳化物Eを20重量%対80重量%の割合でブレンドして親水性ポリマー組成物を得た。評価結果を表4に示す。

【0075】実施例-3

スルホン酸基含有ブロックポリマーの乳化物Cとオレフィン系共重合体の乳化物Eを20重量%対80重量%の割合でブレンドして親水性ポリマー組成物を得た。評価結果を表4に示す。スルホン酸基含有ブロックポリマーの乳化物Cとオレフィン系共重合体の乳化物Eを20重量%対80重量%の割合でブレンドした混合液の中に、ポリプロピレン製不織布(平均繊維径10 μ m、目付重量48g/m²、厚み200 μ m)をディッピングして塗布した。これを電池用セパレーターとして用いた結果、強度、保水性、電池特性などの優れたものが得られた。

【0076】実施例-4

スルホン酸基含有ブロックポリマーの乳化物Dとオレフィン系共重合体の乳化物Eを20重量%対80重量%の割合でブレンドして親水性ポリマー組成物を得た。評価結果を表4に示す。

【0077】実施例-5

スルホン酸基含有ブロックポリマーの乳化物Bとオレフィン系共重合体の乳化物Fを20重量%対80重量%の割合でブレンドして親水性ポリマー組成物を得た。評価結果を表4に示す。

【0078】実施例-6

スルホン酸基含有ブロックポリマーの乳化物Bとオレフィン系共重合体の乳化物Gを20重量%対80重量%の

割合でブレンドして親水性ポリマー組成物を得た。評価結果を表4に示す。

【0079】実施例-7

スルホン酸基含有ブロックポリマーの乳化物Bとオレフィン系共重合体の乳化物Hを20重量%対80重量%の割合でブレンドして親水性ポリマー組成物を得た。評価結果を表4に示す。

【0080】実施例-8

スルホン酸基含有ブロックポリマーの乳化物Bとオレフィン系共重合体の乳化物Eを50重量%対50重量%の割合でブレンドして親水性ポリマー組成物を得た。評価結果を表4に示す。

【0081】比較例-1

①ガラス製反応容器にジオキサン500gを入れ、これに無水硫酸12.1gを内温を25℃に保ちながら添加し、2時間攪拌して、無水硫酸-ジオキサン錯体を得た。

②別のガラス製反応容器に、前記参考例と同様にして製造した表3に示すベースポリマーI(100g)をジオキサン400gに溶解させた。この中に上記①で得られた錯体全量を、内温を25℃に保ちながら添加し、さらに2時間攪拌を続けた。攪拌後、水酸化ナトリウム6.3gを200ccの水の溶解した溶液および、メタノール300gを添加し、80℃で還流下、1時間攪拌した。攪拌後、減圧下で溶剤を除去して、スルホン酸基含有ポリマーを得た。スルホン酸基の含量の測定結果を表3に示す

③次に、上記で合成したスルホン酸基含有ポリマー50gをテトラヒドロフラン/イソプロピルアルコール(90/10重量比)450gに溶解した。フラスコに、水500g、アニオン/ノニオン系界面活性剤〔三洋化成(株)製、サンデットEN〕1gを入れ、さらに1時間攪拌した。その後、1000gの水を加え、全溶剤および水の一部を共沸により除去することにより、再乳化物を得た。この乳化物の固形分濃度は、20%であった。

評価結果を表4に示す。

【0082】比較例-2

表3に示すベースポリマー種をJ、無水硫酸の量を39.0g、水酸化ナトリウムの量を21.6gとする以外は比較例-1と同様の方法にて再乳化物を得た。この乳化物の固形分濃度は、20%であった。評価結果を表4に示す。

【0083】比較例-3

ガラス製フラスコ内で、表3に示すベースポリマー種K(50g)をテトラヒドロフラン/イソプロピルアルコール(90/10重量比)450gに溶解した。フラスコに、水500g、アニオン/ノニオン系界面活性剤〔三洋化成(株)製、サンデットEN〕1gを入れ、さらに1時間攪拌した。その後、1000gの水を加え、全溶剤および水の一部を共沸により除去することにより、再乳化された乳化物(再乳化物)を得た。この乳化物の固形分濃度は、20%であった。評価結果を表4に示す。

【0084】比較例-4

表3に示すベースポリマー種をL、無水硫酸の量を16.8g、水酸化ナトリウムの量を8.7gとする以外

は比較例-1と同様の方法にて再乳化物を得た。この乳化物の固形分濃度は、20%であった。つぎにここで得られた再乳化物20gと比較例-1で得られた再乳化物80gをブレンドし、固形分濃度20%の再乳化物を得た。評価結果を表4に示す。

【0085】比較例-5

ガラス製フラスコ内で、表3に示すベースポリマー種M(50g)をテトラヒドロフラン/イソプロピルアルコール(90/10重量比)450gに溶解した。フラスコに、水500g、アニオン/ノニオン系界面活性剤〔三洋化成(株)製、サンデットEN〕1gを入れ、さらに1時間攪拌した。その後、1000gの水を加え、全溶剤および水の一部を共沸により除去することにより、再乳化された乳化物(再乳化物)を得た。この乳化物の固形分濃度は、20%であった。つぎにここで得られた再乳化物80gと比較例-2で得られた再乳化物20gをブレンドし、固形分濃度20%の再乳化物を得た。評価結果を表4に示す。

【0086】

【表3】

比較例	ベースポリマー		再乳化物	
	組成 (重量比)	Mw	スルホン酸基 含量 (mmol/g)	再乳化物 粒径 (nm)
I	スルホン-イソブレン-スルホン トリブロック共重合体 (10/80/10)	220000	1.3	110
J	スルホン-イソブレン ブロック共重合体 (50/50)	9900	4.2	50
K	スルホン-メタクリル酸 ランダム共重合体 (90/10)	150000	—	100
L	スルホン-イソブレン ブロック共重合体 (50/50)	9900	1.8	80
M	スルホン-メタクリル酸 ランダム共重合体 (30/70)	90000	—	120

【0087】

【表4】

実施例／ 比較例		密着性		親水性	帯電 防止性 (Ω /□)	耐熱性	耐水性 脱落率 (%)	吸液率 (%)
		銅板	P E T					
実 施 例	1	1 0 0	1 0 0	○	5E+10	○	1	2 0 0
	2	1 0 0	1 0 0	◎	4E+9	◎	4	2 4 0
	3	1 0 0	1 0 0	◎	2E+9	◎	6	2 8 0
	4	1 0 0	1 0 0	○	3E+10	◎	2	2 0 0
	5	1 0 0	1 0 0	○	5E+10	◎	3	2 1 0
	6	1 0 0	1 0 0	○	9E+9	◎	5	2 2 0
	7	1 0 0	1 0 0	○	3E+10	◎	2	2 0 0
	8	1 0 0	1 0 0	◎	1E+9	○	7	2 9 0
比 較 例	1	1 0 0	1 0 0	×	5E+12	×	4	6 0
	2	1 0	2 0	○	5E+9	○	1 0 0	8 0
	3	1 0 0	1 0 0	×	1E+13	○	8	7 0
	4	1 0 0	1 0 0	×	3E+12	×	5	6 0
	5	1 0	3 0	○	7E+10	○	8 5	7 0

【0088】表4に示すように、本発明の親水性ポリマー組成物は、ポリマー、金属板などの基材に対する密着性が優れ、かつ、帯電防止性及び耐熱性に優れるため、塗布型の帯電防止剤として非常に有効である。また親水性・耐水性のいずれにも優れ、不織布に塗布した場合吸液性に優れるため、電池セパレーター用途などにも有効である。

【0089】

【発明の効果】本発明の親水性ポリマー組成物は、ポリマー、金属板などの基材に対する密着性が優れ、かつ、帯電防止性・耐熱性・親水性・耐水性のいずれにも優れる。このためPETフィルムなどへの塗布型の帯電防止剤として使用できる上、バインダー樹脂、コーティング材料、表面処理剤、表面改質剤、電池用セパレーター処理剤、イオン性物質の捕捉フィルターなど、様々な用途に応用可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート(参考)
C08J 3/03	CES	C09D 123/02	
3/075	CES	153/02	
C08L 23/02		C09K 3/16	102J
53/02			108C
C09D 123/02		C08J 3/03	CEQ
153/02			CES
C09K 3/16	102		
	108		

(72)発明者 石川 克廣
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA08 AA13 AA29 AB06 AB08

AB11 AB13 AC36 AC38 AC66

AE14 AE28 CA03 CB03 CB12

4J002 BB03X BB04X BB0SX BB12X

BC01X BC03X BC0SX BC09X

BP01W FD010 FD140 FD150

GH00 HA07

4J026 HA03 HA04 HA05 HA06 HA08

HA09 HA10 HA11 HA12 HA13

HA14 HA15 HA16 HA19 HA22

HA23 HA26 HA38 HA39 HA49

HB03 HB04 HB05 HB06 HB08

HB09 HB10 HB11 HB12 HB13

HB14 HB15 HB16 HB19 HB50

HC03 HC04 HC05 HC06 HC08

HC09 HC10 HC11 HC12 HC13

HC14 HC15 HC16 HC19 HC47

HC49 HE01 HE02 HE06

4J038 CB031 CB091 CC091 CQ002

CQ012 GA03 GA06 GA08

GA13 GA14 KA06 KA09 MA08

MA10 MA13 NA03 NA14 NA20

PC02 PC04 PC08 PC10

4J100 BA03H BA16H BA17H BA29H

BA35H BA56H BA64H HA03

HA31 HA61 HB13 HB14 HB15

HB37 HB39 HB43 HB52 HB53

HC12 HC13 HC38 HC43 HC45

HC51 HC59 HC63 HC69 HC71

HC83 HC84 HC88 HE12 HE14

HG03 JA01 JA15